

Novel laser dye liq. using aromatic glycol ether solvent - free of solubilising or viscosity altering additives

Patent Number : US4896329

Abstract :

US4896329 A A novel laser dye liq. for emitting coherent laser radiation when excited by a pumping light source is claimed comprising a laser dye dissolved in a glycol ether solvent, of viscosity of at least 10 centipoises at 25 deg C, substantially free of viscosity altering or solubilising additives that does not interfere with the coherent laser radiation emission. A dye laser comprising a pump source with resonant cavity, a dye circulator and a reservoir contg. the novel laesr dye liq. is claimed.

The glycol ether is of formula (I) where n = 1-3, R1 = H or 1-10C alkyl, R2 and R3 = independently H, 1-10C alkyl, aryloxy, arylalkoxy, hydroxylalkoxy, alkoxy and amido. USE/ADVANTAGE - Laser dye soln. can be used to produce tunable lasers. Glycol ethers solvents dissolve a wide range of laser dyes without the need for viscosity altering or solubilising agents so eliminating the problems associated with them. e.g. Some solubility agents are hydroscopic so causing a redn. in viscosity, some are toxic eg. dimethylsulphoxide and some reduce the efficiency of the laser by absorbing the pump light eg propylene carbonate.

Publication data :

Patent Family : **US4896329** A 19900123 DW1990-11
4p * AP: 1989US-0360082 19890601

WO9015441 A 19901213 DW1991-01 DSNW:

JP DSRW: AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE
Priority n° : 1989US-0360082 19890601
Covered countries : 12
Publications count : 2
Cited patents : US4562580

Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (EXCI-) EXCITON INC
Inventor(s) : KNAAK LE

Accession codes :

Accession N° : 1990-083287 [11]
Sec. Acc. n° CPI : C1990-036507
Sec. Acc. n° non-CPI : N1990-064178

Derwent codes :

Manual code : CPI: E10-E04M1 E24-A
L03-F02A
EPI: V08-A01 V08-A04D
Derwent Classes : E14 E24 L03 V08

Update codes :

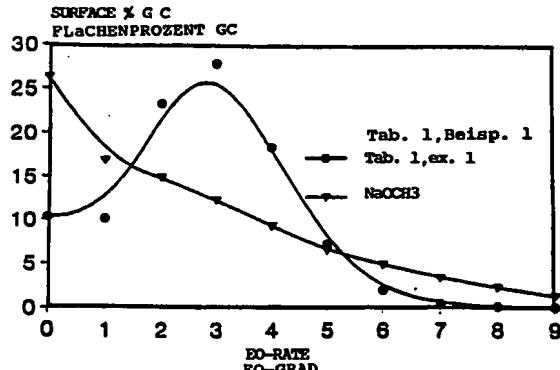
Basic update code : 1990-11
Equiv. update code : 1991-01



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07B 41/04, C07C 41/03, 67/26 C07C 43/11, 43/196, 69/22 C07C 217/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/15441 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Oktober 1991 (17.10.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00566		(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 25. März 1991 (25.03.91)		
(30) Prioritätsdaten: P 40 10 606.3 2. April 1990 (02.04.90) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).		
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): RATHS, Hans-Christian [DE/DE]; Hügelstraße 32, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). BREUER, Wolfgang [DE/DE]; Karolingerstraße 22, D-4000 Düsseldorf 1 (DE). FRIEDRICH, Klaus [AT/DE]; Marconistraße 13, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HERRMANN, Klaus [DE/DE]; Köpenicker Straße 33, D-4019 Monheim (DE).		Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: USE OF HYDROPHOBISED HYDROTALCITES AS CATALYSTS FOR ETHOXYLATION OR PROPOXYLATION

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON HYDROPHOBIERTEN HYDROTALCITEN ALS KATALYSATOREN FÜR DIE ETHOXYLIERUNG BZW. PROPOXYLIERUNG



(57) Abstract

The use of hydrophobised hydrotalcites of general formula $Mg_xAl(OH)_y(CO_3)_m(A)_n \cdot z H_2O$, in which A is the dianion of an aliphatic dicarboxylic acid with 4 to 44 carbon atoms or two anions of aliphatic monocarboxylic acids with 2 to 34 carbon atoms and the conditions $1 < x < 5$, $y \geq 2x + 2$, $[y + 2(m + n)] = 2x + 3$, $m + n \leq 0.5$, $m \geq 0$, $n > 0$ und $0 < z < 10$ apply, as catalysts for the ethoxylation or propoxylation of compounds with active H atoms or fatty acid esters produces a close homologue distribution of the alkoxylation products.

(57) Zusammenfassung

Die Verwendung von hydrophobierten Hydrotalciten der allgemeinen Formel: $Mg_xAl(OH)_y(CO_3)_m(A)_n \cdot z H_2O$, in der A das Dianion einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 4 bis 44 Kohlenstoffatomen oder zwei Anionen von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 34 Kohlenstoffatomen bedeutet und die Bedingungen $1 < x < 5$, $y \geq 2x + 2$, $[y + 2(m + n)] = 2x + 3$, $m + n \leq 0.5$, $m \geq 0$, $n > 0$ und $0 < z < 10$ gelten, als Katalysatoren für die Ethoxylierung oder Propoxylierung von Verbindungen mit aktiven H-Atomen oder Fettsäureestern ergibt eine enge Homogenverteilung der Alkoxylierungsprodukte.

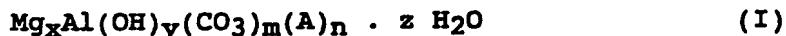
LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MIR	Mauritanien
BG	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BC	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Verwendung von hydrophobierten Hydrotalciten als Katalysatoren
für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von hydrophobierten
Hydrotalciten der allgemeinen Formel I



in der

A das Dianion einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 4 bis 44
Kohlenstoffatomen oder zwei Anionen von aliphatischen Mono-
carbonsäuren mit 2 bis 34 Kohlenstoffatomen bedeutet und die
Bedingungen

$$1 < x < 5,$$

$$y \geq 2x + 2$$

$$[y + 2(m + n)] = 2x + 3,$$

$$m + n \leq 0,5$$

$$m \geq 0,$$

$$n > 0 \text{ und}$$

$$0 < z < 10$$

gelten,

als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung
von Verbindungen mit aktiven H-Atomen sowie von Fettsäure-
estern, welche aus der von Estern von gegebenenfalls hydroxy-
substituierten Fettsäuren mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen mit

Monoalkanolen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie von Partialestern und Vollestern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Polyolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.

Hydrotalcit ist ein natürliches Mineral mit der Idealformel $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, dessen Struktur von derjenigen des Brucits ($Mg(OH)_2$) abgeleitet ist. Brucit kristallisiert in einer Schichtstruktur mit den Metallionen in Oktaederlücken zwischen zwei Schichten aus dichtgepackten Hydroxylionen, wobei nur jede zweite Schicht der Oktaederlücken besetzt ist. Im Hydrotalcit sind einige Magnesiumionen durch Aluminiumionen ersetzt, wodurch das Schichtpaket eine positive Ladung erhält. Diese wird durch die Anionen ausgeglichen, die sich zusammen mit zeolithischen Kristallwasser in den Zwischenschichten befinden. Der Schichtaufbau wird in dem Röntgenpulverdiagramm deutlich (ASTM-Karte Nr.14-191), das zur Charakterisierung herangezogen werden kann.

Es sind auch synthetisch hergestellte Hydrotalcite bekannt, die z.B. in den DE-C 1 592 126, DE-A 3 346 943, DE-A 3 306 822 und EP-A 0 207 811 beschrieben sind.

In natürlichen und synthetischen Produkten kann das $Mg^{2+}:Al^{3+}$ -Verhältnis zwischen etwa 1 und 5 variieren. Auch das Verhältnis von $OH^-:CO_3^{2-}$ kann schwanken. Natürliche und synthetische Hydrotalcite können durch die allgemeine Formel II



näherungsweise beschrieben werden, wobei die Bedingungen $1 < a < 5$, $b > c$, $(b + 2c) = 2a + 3$ und $0 < d < 10$ gelten. Unterschiede in der Zusammensetzung der Hydrotalcite,

insbesondere bezüglich des Wassergehaltes, führen zu Linienverschiebungen im Röntgenbeugungsdiagramm.

Natürliche oder synthetische Hydrotalcite geben beim Erhitzen bzw. Calcinieren kontinuierlich Wasser ab. Die Entwässerung ist bei 200°C vollständig, wobei durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden konnte, daß die Struktur des Hydrotalcits noch erhalten geblieben ist. Die weitere Temperaturerhöhung führt unter Abspaltung von Hydroxylgruppen (als Wasser) und von Kohlendioxid zum Abbau der Struktur. Natürliche und nach verschiedenen Verfahren, z.B. gemäß den obigen Veröffentlichungen, künstlich hergestellte Hydrotalcite zeigen bei der Calcinierung ein generell ähnliches Verhalten.

Calcinierte Hydrotalcite sind bereits als Ethoxylierungs- und Propoxylierungskatalysatoren mit ausgezeichneten Ergebnissen eingesetzt worden, vgl. DE-A 38 43 713. Sie weisen lediglich den Nachteil auf, daß sie aus den natürlichen und synthetischen Hydrotalciten durch mehrstündigem Erhitzen auf Temperaturen von z.B. 400 bis 600°C, in eine für katalytische Zwecke geeignete, calcinierte Form überführt werden müssen.

Hydrophobierte Hydrotalcite, bei denen die Carbonationen vollständig oder teilweise durch Anionen von Säuren, z.B. auch Fettsäuren, ersetzt wurden, wurden bereits als Stabilisatoren für thermoplastische Harze eingesetzt, vgl. DE-C 30 19 632.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß sich hydrophobierte Hydrotalcite für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Verbindungen mit aktiven H-Atomen sowie von Fettsäureestern eignen; diese Erkenntnis ist überraschend, denn unbehandelte natürliche bzw. synthetische Hydrotalcite, d.h. solche in nicht-calcinierter Form, sind als Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungskatalysatoren nicht aktiv.

Unter Verbindungen mit aktiven H-Atomen im Sinne der Erfindung sind z.B. Fettalkohole, Fettsäuren und Amine zu verstehen, die bei der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung nichtionische Detergentien bilden. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Umsetzung von Fettalkoholen mit üblicherweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid in Gegenwart von Katalysatoren, wobei die Fettalkohole mit mehreren Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid reagieren.

Als Katalysatoren für die vorgenannte Polyalkoxylierung sind hierfür u.a. die folgenden eingesetzt worden:

Calcium- und Strontiumhydroxide, -alkoxide und phenoxide (EP-A 00 92 256),

Calciumalkoxide (EP-A 00 91 146),

Bariumhydroxid (EP-B 0 115 083),

basische Magnesiumverbindungen, z.B. Alkoxide (EP-A 00 82 569),

Magnesium- und Calciumfettsäuresalze (EP-A 0 85 167).

Die vorgenannten Katalysatoren weisen u.a. den Nachteil auf, daß sie schlecht in das Reaktionssystem einarbeitbar und/oder schwierig herstellbar sind.

Gebräuchliche Polyalkoxylierungskatalysatoren sind weiterhin Kaliumhydroxid und Natriummethylat.

Für Fettalkoholpolyalkoxylate ist eine enge Bandbreite des Polyalkoxylierungsgrades von besonderer Bedeutung, vgl. JAACS, Vol. 63, 691 - 695 (1986), und HAPPI, 52 - 54 (1986). Die

sogenannten "narrow-range"-Alkoxylate weisen demnach insbesondere die folgenden Vorteile auf:

- niedrige Fließpunkte
- höhere Rauchpunkte
- weniger Mole Alkoxid zum Erreichen der Wasserlöslichkeit
- weniger Hydrotope für das Einbringen in flüssige Universalwaschmittel
- ein geringerer, durch Anwesenheit freier (nicht umgesetzter) Fettalkohole bedingter Geruch
- Reduzierung des Plumings beim Sprühtrocknen von Waschmittelslurries, die Fettalkoholpolyalkoxylat-Tenside enthalten.

Unter erfindungsgemäßer Verwendung hydrophobierter Hydrotalcite als Katalysatoren können Verbindungen mit aktiven H-Atomen und Fettsäureester bei kurzen Reaktionszeiten mit hohen Ausbeuten polyalkoxiliert werden; dabei weisen die Reaktionsprodukte - ebenso wie die mit calcinierten Hydrotalciten erhaltenen - eine enge Bandbreite bzw. Homologenverteilung auf, wobei die Verteilungskurve der nach Poisson berechneten sehr nahe kommt. Die erfindungsgemäß eingesetzten hydrophobierten Hydrotalcite weisen den Vorteil auf, daß sie in das Reaktionsgemisch der Alkoxylierung leicht eingearbeitet werden und wegen ihrer Unlöslichkeit in dem Reaktionsgemisch durch einfache Maßnahmen wieder abgetrennt werden können. Sie können jedoch auch in dem Reaktionsgemisch verbleiben, wenn ihre Anwesenheit bei der Weiterverwendung der Reaktionsprodukte nicht stört.

Beispiele für erfindungsgemäß unter Verwendung von hydrophobierten Hydrotalciten alkoxylierbare Verbindungen sind im folgenden aufgeführt.

Fettsäuren:

Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen natürlicher oder synthetischer Herkunft, insbesondere geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und/oder pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, z.B. aus Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Soyaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz; spezielle Beispiele sind Capryl-, Caprin-, Laurin-, Laurolein-, Myristin-, Myristolein-, Palmitin-, Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Arachin-, Gadolein-, Behen-, Brassidin- und Erucasäure; weiterhin methylverzweigte, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, die bei der Dimerisierung von den entsprechenden ungesättigten Fettsäuren als Nebenprodukte entstehen, und Monocarbonsäuren mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen.

Hydroxyfettsäuren:

Natürliche oder synthetische Hydroxyfettsäuren, insbesondere mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, z.B. Ricinolsäure oder 12-Hydroxystearinsäure.

Fettsäureamide:

Derivate der oben genannten geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit Ammoniak oder primären aliphatischen Aminen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem aliphatischen Substituenten.

Alkanole:

Gesättigte oder ungesättigte Monoalkanole, insbesondere Hydrierungsprodukte der oben genannten geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren bzw. Derivate derselben wie Methylester oder Glyceride; aliphatische oder cyclische Alkanole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol und Cyclohexanol; einschließlich der von den vorgenannten Monoalkanolen abgeleiteten Guerbet-Alkohole.

Alkylphenole:

Mono-, Di- oder Trialkylphenole, insbesondere mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.

Polyglykole:

Polyethylen- oder Polypropylenglykole (durchschnittlicher Polymerisationsgrad 2 bis 2000).

Fettamine:

Insbesondere primäre Fettamine, die aus Nitrilen der oben genannten geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren oder den entsprechenden Fettalkoholen zugänglich sind; weiterhin auch Mono- und Dialkylamine mit C₁-C₆-Alkylgruppen.

Fettsäurealkanolamide:

Derivate der oben genannten geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit Mono- oder Dialkanolaminen, insbesondere Mono- oder Diethanolamin.

Vicinal hydroxy, alkoxy-substituierte Alkane:

Ringöffnungsprodukte von 1,2-Epoxyalkangemischen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Kette mit mehrwertigen Alkanolen mit

2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen; diese Verbindungen jedoch nur, wenn sie mit Ethylenoxid oder zunächst mit Ethylenoxid und anschließend mit Propylenoxid umgesetzt werden.

Fettsäureester:

Ester, gebildet von den gegebenenfalls methylverzweigten Fettsäuren bzw. Monocarbonsäuren und Hydroxyfettsäuren gemäß der obigen Aufstellung und den Alkanolen der obigen Aufstellung; weiterhin Ester dieser Säuren mit Polyolen, z.B. mit Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,2-Butylenglykol, Neopentylglykol, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Trimethylolpropan, Di-trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di-Pentaerythrit, und Zuckeralkohole, insbesondere Sorbitan.

Wie bereits eingangs ausgeführt wurde, können im Falle von Estern der obengenannten Fettsäuren mit den vorgenannten Polyolen diese auch als Partialester bzw. Partialester-enthaltende technische Estergemische, insbesondere in Form von Glyceriden, vorliegen.

Bevorzugte Fettsäureester für die erfindungsgemäße Ethoxylierung und/oder Propoxylierung sind von gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls methylverzweigten oder gegebenenfalls hydroxysubstituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Alkanolen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder mit Glycerin gebildet.

Die Struktur der erfindungsgemäß erhaltenen ethoxilierten bzw. propoxilierten Fettsäureester ist nicht immer eindeutig feststellbar. Während Ester aus Fettsäuren und Monoalkanolen bzw. Vollester derselben mit Polyolen unter Einschub von Ethylenoxy- und/oder Propylenoxy-Einheiten in die Esterbindung reagieren dürften, lässt sich nicht feststellen, zu welchen Reaktionsprodukten die Reaktion von Ethylenoxid und/oder

Propylenoxid mit Partialestern von Fettsäuren und Polyolen oder von hydroxy-substituierten Fettsäuren und Monoalkanolen führt; hier sind auch Reaktionen an den freien OH-Gruppen denkbar, und zwar insbesondere bei freien, primären OH-Gruppen.

Die erfindungsgemäß unter Verwendung von hydrophobierten Hydrotalciten herzustellenden Derivate sind handelsübliche Produkte, so daß sich eine nähere Erläuterung erübrigt. Sie werden durchweg durch Ethoxylierung und/oder Propoxylierung aktive Wasserstoffatome aufweisender Ausgangsverbindungen bzw. von Fettsäureestern hergestellt. Typische Vertreter sind beispielsweise ein Anlagerungsprodukt von 9 Mol Ethylenoxid an Kokosölfettsäure, ein Anlagerungsprodukt von 2 Mol Ethylenoxid an ein Fettalkoholgemisch der Kettenlänge C12-14, ein Anlagerungsprodukt von 3 Mol Ethylenoxid und 8 Mol Propylenoxid an ein Fettalkoholgemisch der Kettenlänge C12-18, ein Anlagerungsprodukt von 10 Mol Ethylenoxid an Nonylphenol, ein Anlagerungsprodukt von 7,3 Mol Ethylenoxid an Glycerin, ein Anlagerungsprodukt von 10 Mol Ethylenoxid an ein Diolgemisch, das durch Umsetzung eines 1,2-Epoxyalkangemisches der Kettenlänge C12-16 mit Ethylenglykol erhalten wurde, ein Anlagerungsprodukt von 12 Mol Ethylenoxid an ein Fettamingemisch der Kettenlänge C10-18 und ein Anlagerungsprodukt von 4 Mol Ethylenoxid an Kokosfettsäuremonoethanolamid; weiterhin Anlagerungsprodukte von 41 mol Ethylenoxid an Ricinusöl, Anlagerungsprodukte von 25 mol Ethylenoxid an gehärtetes Ricinusöl, Anlagerungsprodukte von 7 Gew.-Teilen Ethylenoxid an 10 Gew.-Teile eines Palmitinsäure-/Stearinsäuremono-/diglyceridgemisches mit einem Anteil von 40 bis 45 Gew.-% Monoglycerid und Anlagerungsprodukte von 20 mol Ethylenoxid an Sorbitanmonostearat.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung lassen sich die erfindungsgemäß einzusetzenden hydrophobierten Hydrotalcite durch die allgemeine Formel I beschreiben, wobei

das Zahlenverhältnis von m zu n im Bereich von 92:8 bis 0:100, insbesondere von 84:16 bis 20:80, liegt, und x, y, z, m und n wie oben definiert sind und die obigen Bedingungen gelten.

Die Anionen A der Monocarbonsäuren, die für die Hydrophobierung von Hydrotalciten zum Erhalt der erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren eingesetzt werden können, sind z.B. diejenigen der Fettsäuren, die weiter oben als typische Beispiele für alkoxylierbare Verbindungen aufgeführt sind; weiterhin z.B. Essigsäure, Propionsäure sowie Capronsäure und Montansäure. Typische Beispiele für Dicarbonsäuren, die für die Hydrophobierung von Hydrotalciten geeignet sind, sind Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure (Korksäure), Sebacinsäure und dergleichen; weiterhin auch sogenannte Dimerfettsäuren, die z.B. aus Öl- oder Tallölfettsäuren erhalten werden können und 36 Kohlenstoffatome aufweisen. Bevorzugt werden die Anionen A der hydrophobierten Hydrotalcite der allgemeinen Formel I von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder von Dicarbonsäuren einschließlich Dimerfettsäuren mit 8 bis 36 Kohlenstoffatomen gebildet.

Weiterhin bevorzugt sind hydrophobierte Hydrotalcite der allgemeinen Formel I, die, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 5 - 70, insbesondere 10 bis 55 Gew.-% der Anionen A von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder 10 bis 60, insbesondere 15 bis 50 Gew.-% der Dianionen A der Dicarbonsäuren mit 8 bis 36 Kohlenstoffatomen enthalten.

Der Wassergehalt der erfindungsgemäß einzusetzenden hydrophobierten Hydrotalcite kann – in Abhängigkeit von der Art der Herstellung und den Trocknungsbedingungen – im Bereich von 0 bis 10 liegen; bevorzugt ist ein Bereich von 0 bis 4, der sich im allgemeinen einstellt, wenn man die hydrophobierten Hydrotalcite bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 220°C bis zur Gewichtskonstanz (ca. 2 Stunden) trocknet.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung sind die unter Verwendung der hydrophobierten Hydrotalcite ethoxylierbaren bzw. propoxylierbaren Verbindungen mit aktiven H-Atomen aus der von Fettsäuren, Hydroxyfettsäuren, Fettsäureamiden, Alkanolen, Alkylphenolen, Polyglykolen, Fettaminen, Fettsäurealkanolamiden oder vicinal hydroxy, alkoxy-substituierten Alkanolen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.

Weiterhin bevorzugt ist, die hydrophobierten Hydrotalcite in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung, einzusetzen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden hydrophobierten Hydrotalcite kann auf verschiedenen Wegen erfolgen, z.B. durch Umsetzung von natürlichen oder synthetischen Hydrotalciten in Anwesenheit oder in Abwesenheit von Lösungsmitteln mit den Mono- oder Dicarbonsäuren. Die hydrophobierten Hydrotalcite können weiterhin auch durch direkte Synthese unter den Bedingungen der Herstellung von Hydrotalciten in Gegenwart der Mono- oder Dicarbonsäuren erhalten werden. Erfolgt die Herstellung unter Luft- bzw. Kohlendioxidaus- schlüß, werden carbonatfreie hydrophobierte Hydrotalcite der obigen allgemeinen Formel ($m = 0$) erhalten; in Anwesenheit von Kohlendioxid werden Carbonationen in die Schichtstruktur des Hydrotalcits eingebaut ($m > 0$). Schließlich können die hydrophobierten Hydrotalcite auch aus calziniertem Hydrotalcit durch Umsetzung desselben mit den Mono- oder Dicarbonsäuren erhalten werden; dabei können, wie vorstehend erläutert wurde, in Abwesenheit oder in Gegenwart von Kohlendioxid carbonatfreie oder carbonathaltige Produkte erhalten werden. Eine nähere Erläuterung dieser Herstellungsmethoden erfolgt im Zusammenhang mit den Ausführungsbeispielen. Anhand von Röntgenbeugungsdiagrammen konnte gezeigt werden, daß in den hydrophobierten Hydrotalciten die Hydrotalcit-Schichtstruktur unter Aufweitung der Schichtabstände erhalten geblieben ist.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden hydrophobierten Hydrotalcite können nach den folgenden Methoden erhalten werden:

1. Herstellung in Lösemitteln.

a) 50 g Hydrotalcit (handelsübliche Qualität) wurden in 250 ml Isopropanol suspendiert und innerhalb von 30 min mit 55 g Ölsäure (Molverhältnis Hydrotalcit : Ölsäure 1:2) in 200 ml Isopropanol bei Raumtemperatur versetzt.

Während des Erhitzen auf Rückflußtemperatur setzte eine CO₂-Entwicklung ein. Nach beendeter Gasentwicklung ließ man noch 1 bis 2 Stunden nachreagieren, ließ abkühlen und filtrierte die Suspension. Der Filterkuchen wurde mit Isopropanol nachgewaschen und im Trockenschrank bei 105°C und 100 hPa bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 71,5 g; Ölsäuregehalt ca. 40,6 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht.

b) Analog zu der in 1a) beschriebenen Arbeitsweise wurde ein hydrophobierter Hydrotalcit erhalten, wenn man anstelle der Ölsäure 33,2 g Laurinsäure einsetzte. Ausbeute 56,4 %; Laurinsäuregehalt ca. 26,4 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht; Carbonatgehalt: 6,9 Gew.-%.

c) Analog zu der unter 1a) beschriebenen Arbeitsweise erhielt man ein mit Capronsäure hydrophobiertes Produkt, wenn man anstelle der Ölsäure 19,5 g Capronsäure einsetzte. Ausbeute 67,3 g; Capronsäuregehalt ca. 14,1 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht.

d) Die Hydrophobierung analog zu der Arbeitsweise 1a) mit Korksäure (Suberinsäure) ergab das gewünschte,

hydrophobierte Produkt. Ausbeute 23,3 g; Korksäuregehalt ca. 27,4 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht.

- e) Die Hydrophobierung mit einer handelsüblichen C36-Dimerfettsäure analog zu der Arbeitsweise 1a) ergab das gewünschte, hydrophobierte Produkt. Ausbeute 29,4 g; Dimerfettsäuregehalt ca. 39,2 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht.
- f) Die Hydrophobierung erfolgte analog zu der Arbeitsweise 1a), jedoch in Wasser als Lösemittel anstelle von Isopropanol und bei 80°C. Ausbeute 85,1 g; Laurinsäuregehalt ca. 37,6 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht.

2. Direkte Umsetzung im Kneter (ohne Lösemittel).

- a) 50 g handelsüblicher Hydrotalcit wurden mit 5 g Laurinsäure 1 h bei 80°C in einem Laborkneter verarbeitet. Nach dem Abkühlen erhielt man den hydrophobierten Hydrotalcit als pulverförmiges Produkt. Laurinsäuregehalt ca. 9,1 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht.
- b) Analog zu der unter 2a) beschriebenen Arbeitsweise erhielt man mit 5 g Behensäure anstelle der Laurinsäure einen hydrophobierten, pulverförmigen Hydrotalcit. Behensäuregehalt ca. 9,0 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht.

Mit dieser Verfahrensvariante lassen sich auch hydrophobierte Hydrotalcite erhalten, die bis zu 70 Gew.-% Laurin- bzw. Behensäure enthalten.

3. Direkte Synthese der hydrophoben Hydrotalcite.

- a) Konventionelle Fällung.

Zu Lösungen aus 65 g 50 %-iger Natronlauge und

I. 30,4 g Natriumoleat,

II. 22 g Natriumlaurat und

III. 13,8 g Natriumcapronat

in jeweils 400 ml Wasser wurde unter intensivem Rühren eine Lösung aus 77,0 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und 37,5 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in 300 ml Wasser innerhalb von 90 min zugetropft. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wurde bei 70°C 15 h lang gerührt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser wurden die erhaltenen Niederschläge im Trockenschrank bei 105°C und 100 hPa getrocknet. Ausbeuten und Analysen:

I.: 54,2 g, Ölsäuregehalt ca. 53,5 Gew.-%;

Carbonatgehalt: 1,3 Gew.-%.

II.: 45,1 g, Laurinsäuregehalt ca. 38,6 Gew.-%;

Carbonatgehalt: 1,3 Gew.-%.

III.: 36,8 g, Capronsäuregehalt ca. 10,7 Gew.-%.

Carbonatgehalt: 2,9 Gew.-%.

b) Flash-Fällung.

Lösungen aus jeweils 307,7 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und 150,0 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in 8 l Wasser wurden mit Lösungen aus je 300 g 50 %-iger Natronlauge und

I. 136,2 g Behensäure,

II. 113,0 g Ölsäure,

III. 80,1 g Laurinsäure und

IV. 143,0 g technische Rüböl-Spaltfettsäure
(handelsüblich)

in jeweils 8 l Wasser durch ein Y-Stück gepumpt und zur Reaktion gebracht. Dabei fielen farblose Suspensionen an, die abfiltriert und gewaschen wurden. Die erhaltenen hydrophobierten Hydrotalcite wurden bei 110°C und 100 hPa im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeuten und Analysen:

I.: 256,8 g, Behensäuregehalt ca. 50,9 Gew.-%;

ERSATZBLATT

II.: 230,7 g, Ölsäuregehalt ca. 48,3 Gew.-%;
III.: 172,5 g, Laurinsäuregehalt ca. 33,7 Gew.-%;
IV.: 279,6 g, Spaltfettsäuregehalt ca. 49,7 Gew.-%.

4. Herstellung aus calciniertem Hydrotalcit.

Hydrotalcit wurde bei 500°C 2 h lang calciniert. Dabei trat ein Massenverlust an Wasser und Kohlendioxid von ca. 60 Gew.-% ein.

a) Umsetzung mit Natriumlaurat.

10 g des calcinierten Hydrotalcits wurden unter Luftzutritt in 100 ml Wasser suspendiert und mit einer Lösung aus 13,3 g Natriumlaurat in 100 ml Wasser bei Raumtemperatur versetzt. Nach Zugabe der gesamten Lösung wurde die Suspension 2 h auf 70°C erwärmt, anschließend abgekühlt und abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit Wasser solange nachgewaschen, bis das Waschwasser einen pH-Wert von 10 anzeigte. Der hydrophobierte Hydrotalcit wurde bis zur Massenkonstanz bei 110°C und 100 hPa getrocknet. Man erhielt 22,5 g eines farblosen Produktes; Laurinsäuregehalt ca. 38,2 Gew.-%; Carbonatgehalt 3,1 Gew.-%.

Die Wiederholung dieses Beispiels mit Natriumcapronat anstelle von Natriumlaurat unter Luftausschluß, d.h. unter Schutzgas (N_2), ergab einen capronatmodifizierten Hydrotalcit mit einem Carbonatgehalt von < 0,1 Gew.-%.

b) Umsetzung mit Laurinsäure.

20 g des vorstehend beschriebenen, calcinierten Hydrotalcits wurden in 200 ml Wasser suspendiert und mit einer Lösung aus 25 g Laurinsäure in 100 ml Isopropanol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h lang auf 70°C

erwärmte, abgekühlt und abfiltriert. Nach dem Waschen des Filterkuchens mit Isopropanol wurde dieser bei 110°C und 100 hPa bis zu Massenkonstanz getrocknet. Man erhielt 42,3 g eines farblosen Produktes; Laurinsäuregehalt ca. 44,4 Gew.-%.

Allgemeine Herstellungsvorschrift zur Herstellung von Alkoxylaten von Verbindungen mit aktiven H-Atomen unter Verwendung der hydrophobierten Hydrotalcite gemäß der Erfindung.

Die zu alkoxylierende Verbindung wurde in einem Druckreaktor vorgelegt und mit dem hydrophobierten Hydrotalcit versetzt. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und 30 min bei einer Temperatur von 100°C evakuiert. Anschließend wurde die Temperatur auf 180°C gesteigert und die gewünschte Menge Ethylenoxid bzw. Propylenoxid bei einem Druck von 400 bis 500 kPa (4-5 bar) aufgedrückt. Nach Beendigung der Reaktion ließ man 30 min nachreagieren. Man erhielt das gewünschte Reaktionsprodukt nach dem Abfiltrieren.

Beispiel 1 bis 10.

Es wurden unter Verwendung verschiedener hydrophobierter Hydrotalcite C12-C14-Fettalkoholethoxylate durch Anlagerung von 2,5 mol bzw. 3,0 mol Ethylenoxid (EO) pro Mol eines handelsüblichen C₁₂/C₁₄-Fettalkoholschnitts (Ansatzgröße jeweils 300 g Fettalkohol) nach der oben beschriebenen Arbeitsvorschrift hergestellt. In der Tabelle 1 sind die jeweils eingesetzten hydrophobierten Hydrotalcite sowie die Art ihrer Herstellung beschrieben, weiterhin die bei der Ethoxylierung eingesetzte Konzentration des Katalysators in Gew.-%, bezogen auf zu erwartendes Endprodukt, die Reaktionszeit in h und die Hydroxylzahlen (OHZ) der Reaktionsprodukte im Vergleich zu den theoretisch zu erwartenden. Weiterhin wird in der Tabelle 1 auf die im Anhang befindlichen Zeichnungen verwiesen, aus

denen sich die Homologenverteilungen der jeweils hergestellten Ethoxylate ergeben.

ERSATZBLATT

**Tabelle 1: Herstellung von C12/C14-Fettalkoholethoxylaten
mit 2,5 (OHZ=184,6) bzw. 3,0 EO (OHZ=172,6)**

Beispiel Nr.	Hydrophobierung des Kata. mit: nach Methode:	Kata-Konz. in Gew.-%	Reaktionszeit in Std.	* OHZ ist - soll	Fig. Nr.
1	Laurinsäure	1b	2,0	0,75	180,0 - 184,6 1
2	Laurinsäure	1b	0,5	1,0	185,0 - 184,6 2 18
3	Capronsäure	1c	2,0	0,75	178,3 - 172,6 3
4	Ölsäure	1a	2,0	1,0	177,0 - 172,6 4
5	Behensäure	2	0,5	4,0	184,7 - 184,6 5
6	Laurinsäure	1f	0,5	1,75	175,0 - 172,6 6
7	Laurinsäure	2	0,5	2,25	184,0 - 184,6 7
8	Laurinsäure	3	0,5	1,8	174,0 - 172,6 8
9	Korkssäure	1d	0,5	1,0	175,3 - 172,6 9
10	C36-Dimerfettsäure	1e	0,5	0,75	172,1 - 172,6 10
11	Essigsäure	4	0,5	1,0	169,5 - 172,6 11

* OHZ = Hydroxylzahl, EO = Ethylenoxid

ERSATZBLATT

Beispiele 12 bis 19.

Nach der oben genannten allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden verschiedene Verbindungen mit aktiven H-Atomen unter erfundungsgemäßer Verwendung von mit Laurinsäure hydrophobierten Katalysatoren, hergestellt gemäß Methode 1a, ethoxyliert bzw. ethoxyliert und anschließend propoxylert.

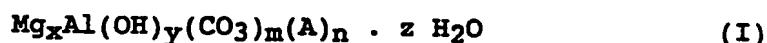
Aus der Tabelle 2 sind die jeweils hergestellten Alkoxylate, die Konzentration des eingesetzten Katalysators in dem Reaktionsgemisch, bezogen auf zu erwartendes Endprodukt, die Reaktionszeit und die Kenndaten der hergestellten Alkoxylate ersichtlich. Weiterhin enthält die Tabelle 2 einen Verweis auf die im Anhang befindlichen Zeichnungen, aus denen die erzielte Homologenverteilung für einige erhaltene Alkoxylate ersichtlich ist.

Tabelle 2: Ethoxylierung bzw. Propoxylierung verschiedener H-aktiver Verbindungen mit einem mit Laurinsäure hydrophobisierten, nach Methode 1a erhaltenen Hydrotalcit.

Beispiel Nr.	Produkt:	Kata-Konz. in Gew.-%	Reaktionszeit in Std.	* Kennzahlen: (ist - soll)	Fig. Nr.
12	C12/C14-Fettsalkohol + 6EO	0,5	1,75	OHZ: 127,0-122,4	12
13	Cyclohexanol + 3EO	0,5	2,2	OHZ: 237,0-241,4	13 20
14	Octanol + 4EO	0,5	1,3	OHZ: 184,0-183,9	14
15	C12/C18-Fettsalkohol + 5EO	0,5	1,3	OHZ: 120-116,9	15
16	2-Ethyhexanol + 4EO	0,5	2,2	OHZ: 184,0-183,9	16
17	Laurinsäure + 6EO	0,5	5,5	VZ: 119,0-120,5	
18	Diethylenglykmono- butylether + 8EO + 10 PO	0,5	8,0	OHZ: 63,0-51,5	
19	Dodecylamin + 12EO	1,5	1,7	AZ: 78,7 - 82,0	

* OHZ = Hydroxylzahl, VZ = Verseifungszahl, AZ = Aminzahl
 EO = Ethylenoxid, PO = Propylenoxid

Aus den Abbildungen 1 bis 16 sind die erzielten Homologenverteilungen für die erfundungsgemäß erhaltenen Alkoxylate ersichtlich; zum Teil wurde zu Vergleichszwecken auch die Homologenverteilung für mit Natriummethylat als Ethoxylierungskatalysator erhaltene Ethoxylate angegeben. Es zeigt sich, daß bei der erfundungsgemäßen Verwendung von hydrophobierten Hydrotalciten sehr günstige Homologenverteilungen erreicht werden.

Patentansprüche**1. Verwendung von hydrophobierten Hydrotalciten der allgemeinen Formel I**

in der

A das Dianion einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 4 bis 44 Kohlenstoffatomen oder zwei Anionen von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 34 Kohlenstoffatomen bedeutet und die Bedingungen

$$\begin{aligned} 1 &< x < 5, \\ y &\geq 2x + 2 \\ [y + 2(m + n)] &= 2x + 3, \\ m + n &\leq 0,5 \\ m &\geq 0, \\ n &> 0 \text{ und} \\ 0 &< z < 10 \end{aligned}$$

gelten,

als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylie-
rung von Verbindungen mit aktiven H-Atomen oder von
Fettsäureestern, welche aus der von Estern von gegebenen-
falls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 2 bis 22

ERSATZBLATT

Kohlenstoffatomen mit Monoalkanolen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie von Partialestern und Vollestern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Polyolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den hydrophobierten Hydrotalciten der allgemeinen Formel I das Zahlenverhältnis von m zu n im Bereich von 92:8 bis 0:100, insbesondere von 84:16 bis 20:80 liegt, wobei x, y, z, m und n wie oben definiert sind und die obigen Bedingungen gelten.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionen A von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind.
4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobierten Hydrotalcite, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 5 bis 70, insbesondere 10 bis 55 Gew.-% der Anionen A von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten.
5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dianionen A von aliphatischen Dicarbonsäuren einschließlich Dimerfettsäuren mit 8 bis 36 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind.
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophobierten Hydrotalcite, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 10 bis 60, insbesondere 15 bis 50 Gew.-% der Dianionen A von aliphatischen Dicarbonsäuren einschließlich Dimerfettsäuren mit 8 bis 36 Kohlenstoffatomen enthalten.

7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I z eine Zahl im Bereich von 0 bis 4 ist.
8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen mit aktiven H-Atomen aus der von Fettsäuren, Hydroxyfettsäuren, Fettsäureamiden, Alkanolen, Alkylphenolen, Polyglykolen, Fettaminen, Fettsäurealkanolamiden oder vicinal hydroxy, alkoxy-substituierten Alkanolen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.
9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die hydrophobierten Hydrotalcite in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung, einsetzt.

ERSATZBLATT

1/8

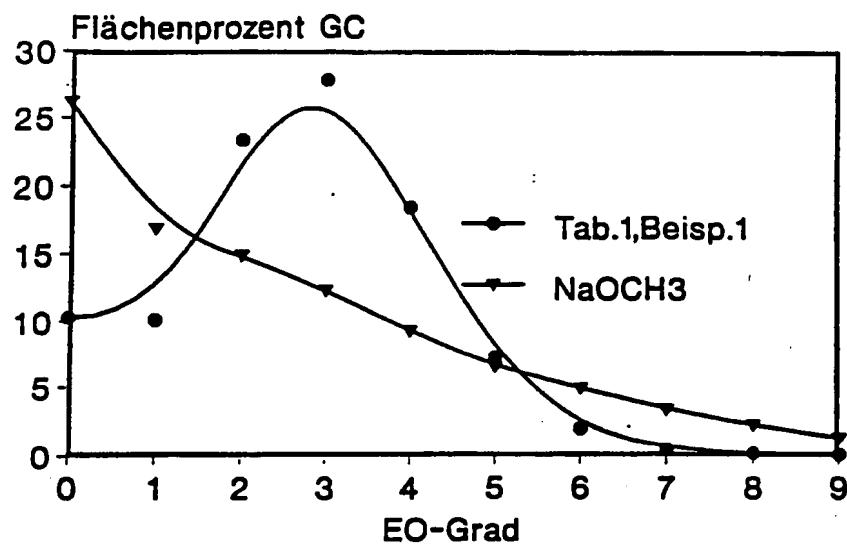


Abb.1

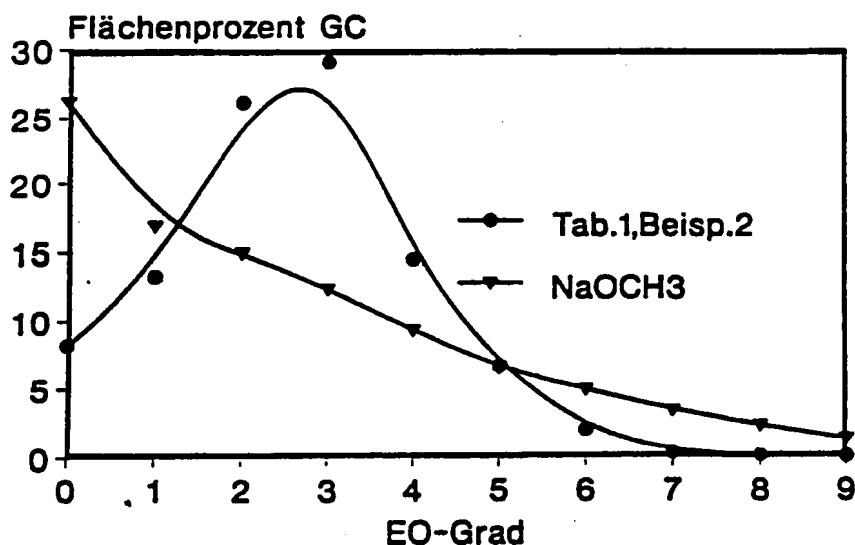


Abb.2

2/8

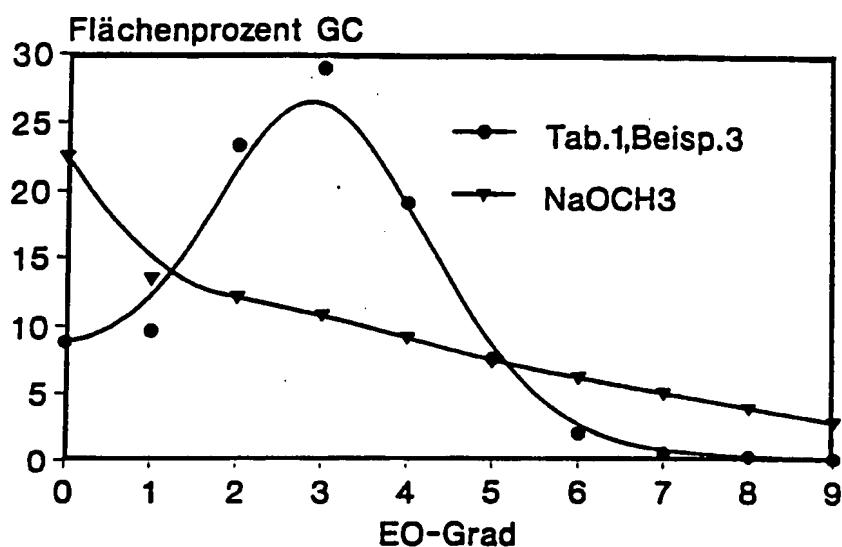


Abb.3

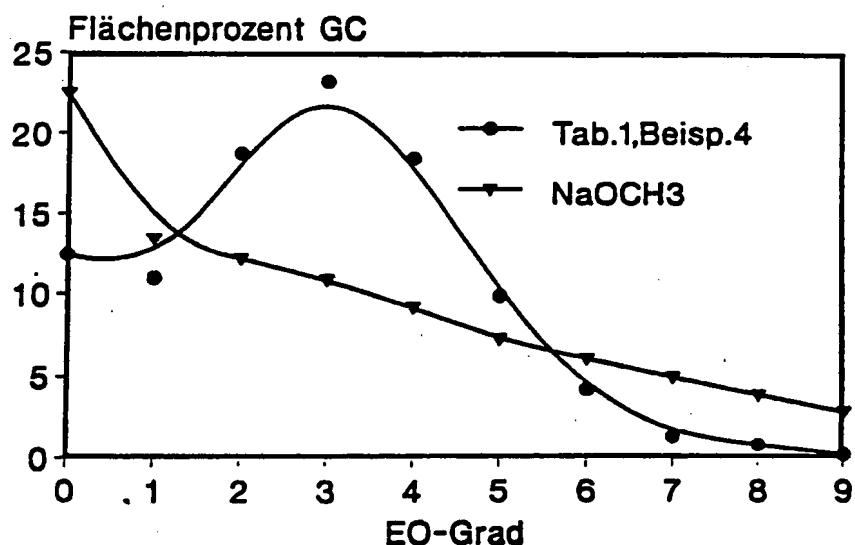


Abb.4

3/8

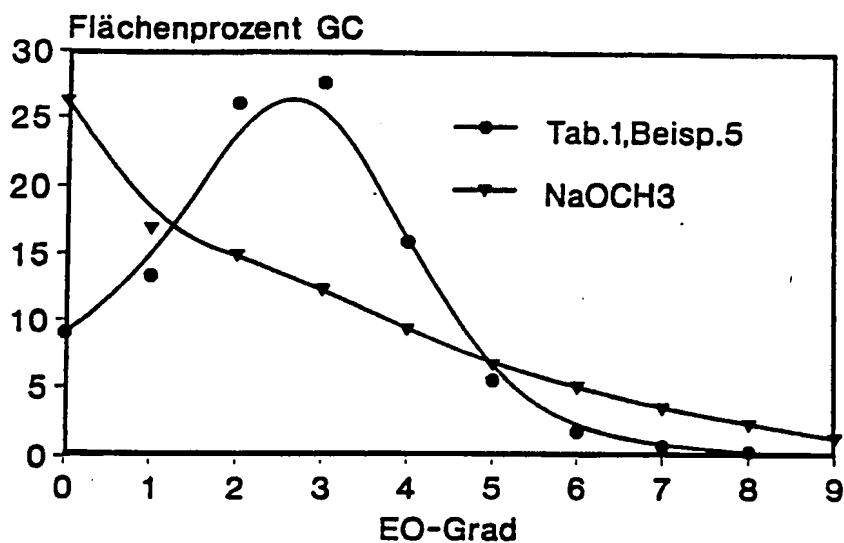


Abb.5

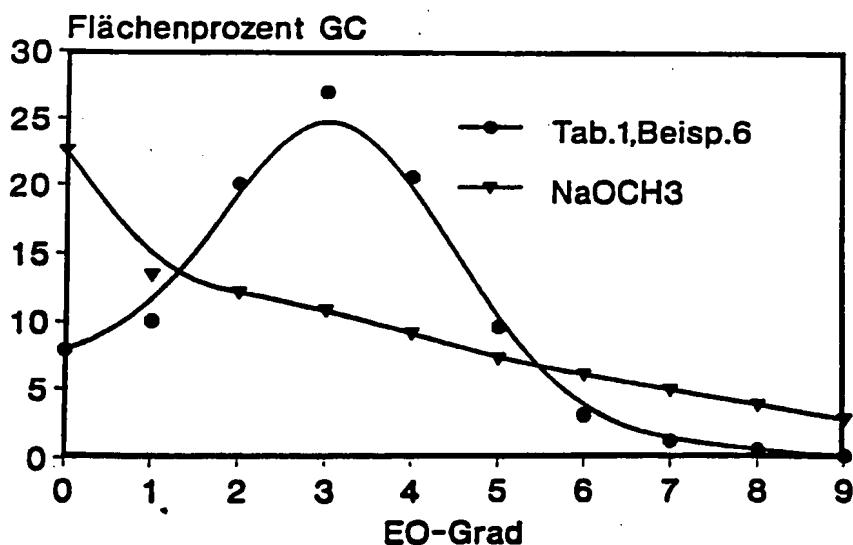


Abb.6

4/8

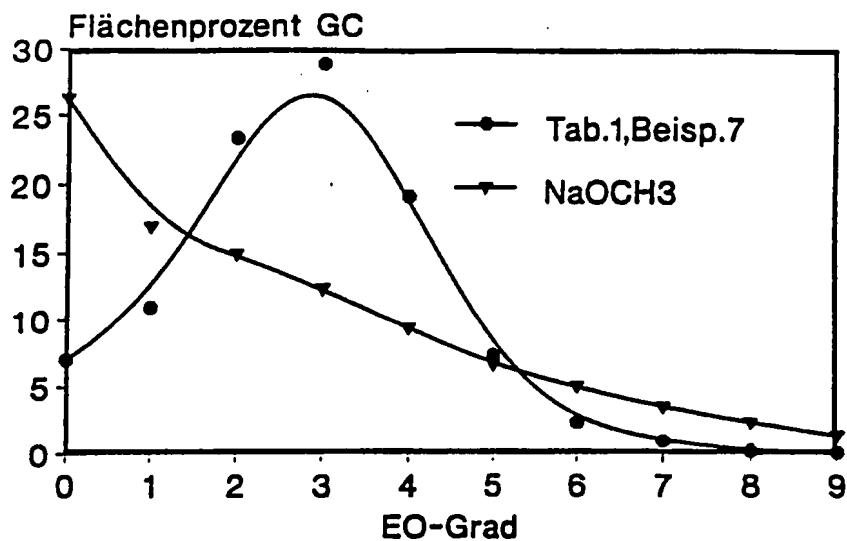


Abb.7

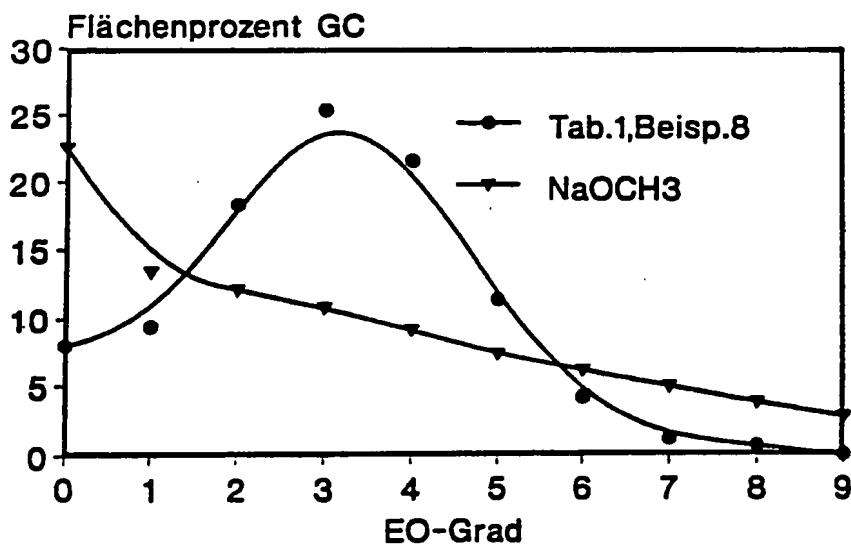


Abb.8

5/8

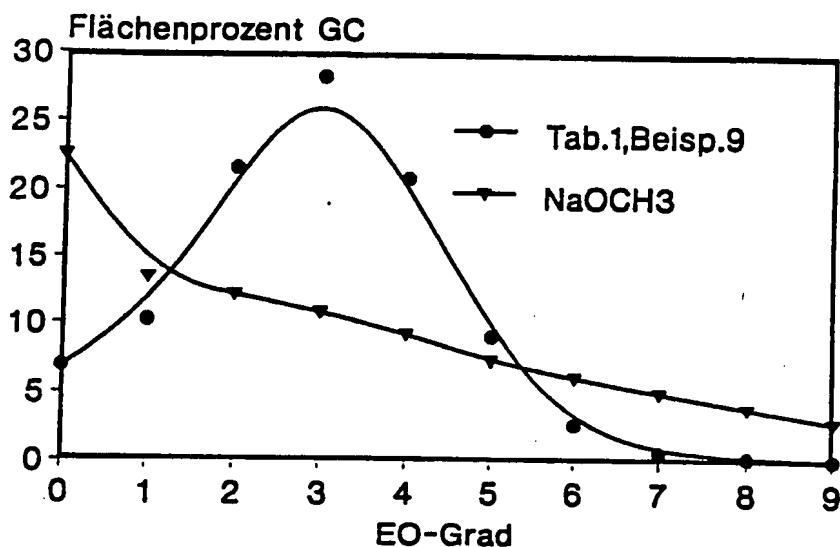


Abb.9

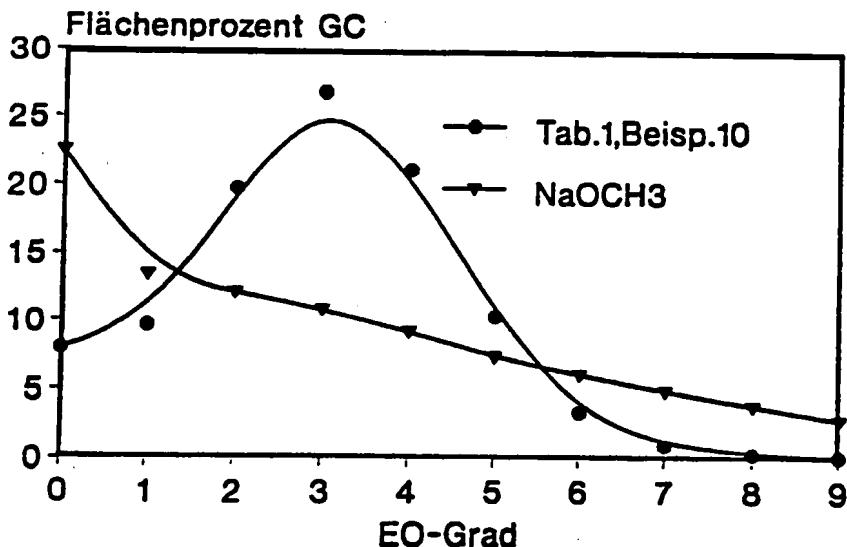


Abb.10

6/8

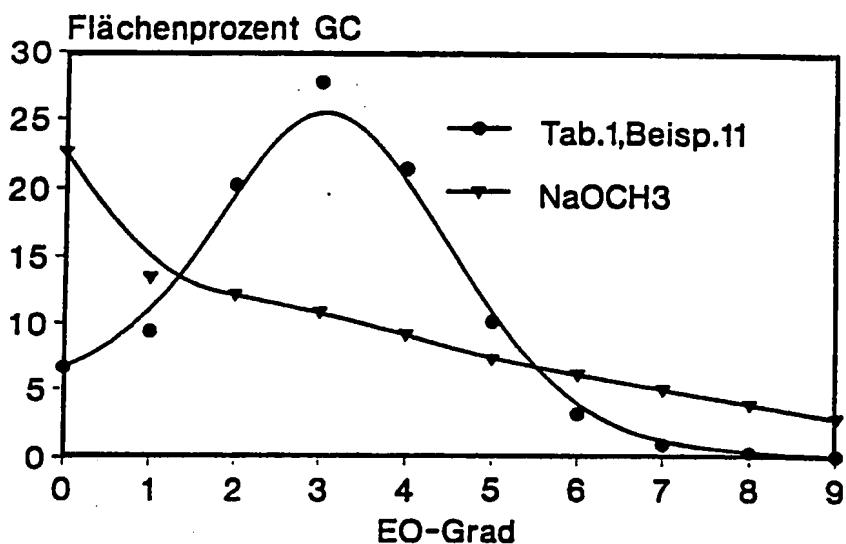


Abb.11

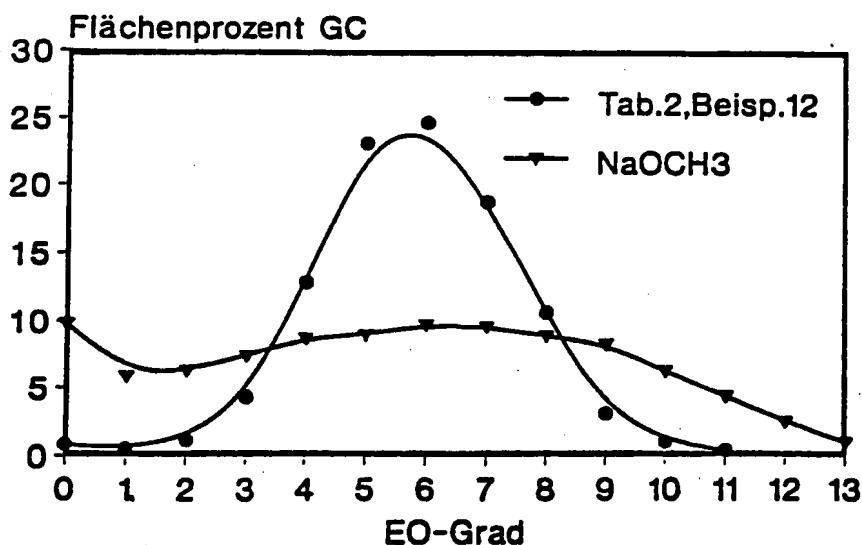


Abb.12

7/8

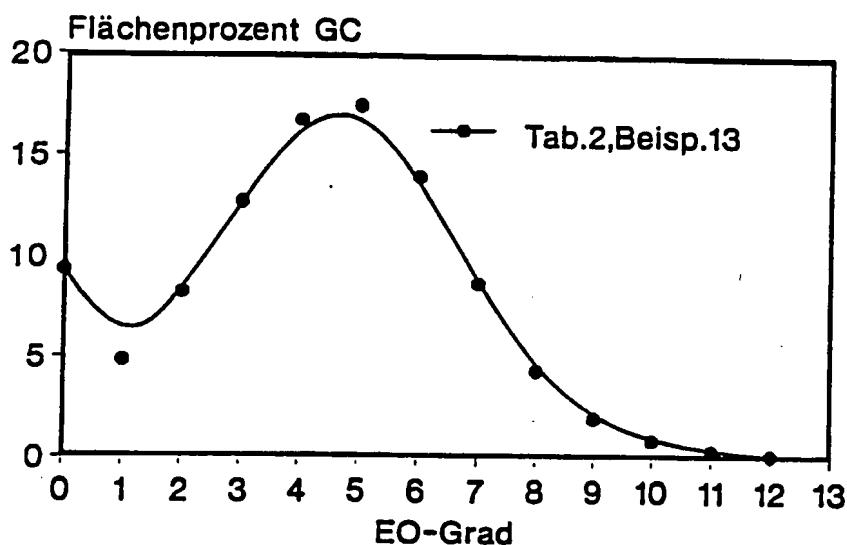


Abb.13

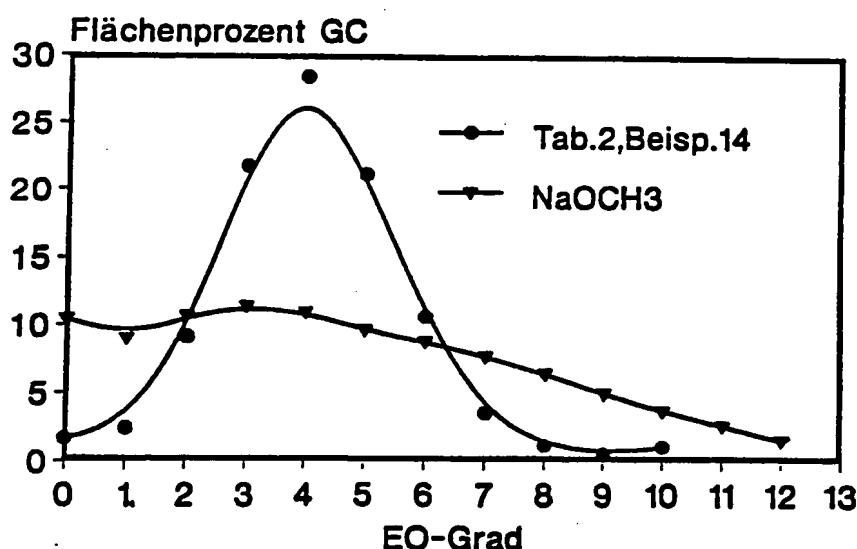


Abb.14

8/8

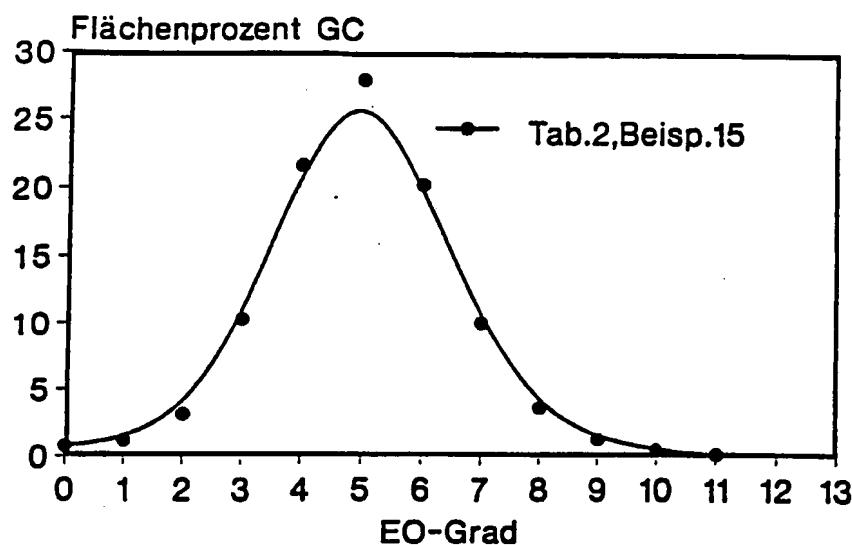


Abb.15

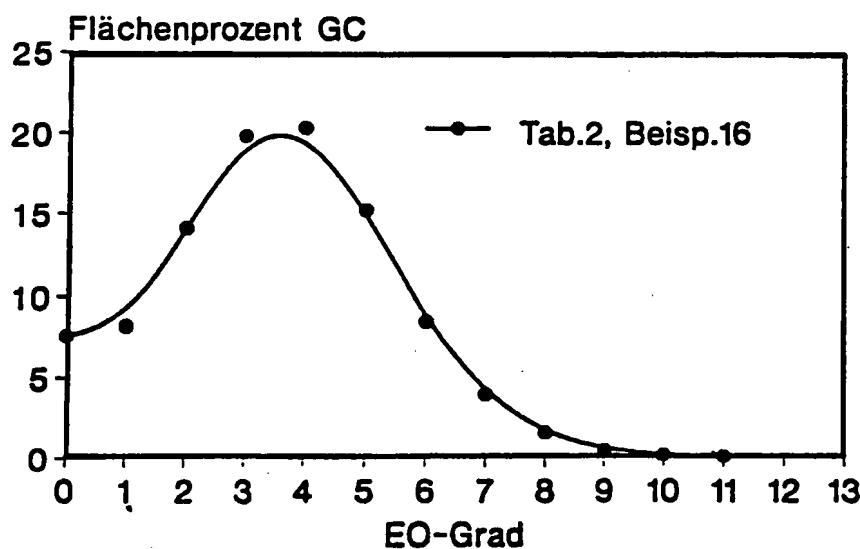


Abb.16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 91/0566

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC
 5 C 07 B 41/04, C 07 C 41/03, C 07 C 67/26, C 07 C 43/11
 Int.Cl : C 07 C 43/196, C 07 C 69/22, C 07 C 217/08

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched †

Classification System	Classification Symbols
5 Int.Cl.	C 07 C 41/00, C 07 C 43/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation
 to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP, A, 0339426 (HENKEL) 2 November 1989 see page 3, line 19- page 4, line 45; examples; claims --	1-9
A	DE, A, 3833076 (LION CORP.) 6 April 1989 see example 11 --	1-9
A	EP, A, 0085167 (CONOCO) 10 August 1989 see examples 8, 13, 21; claims cited in the application -----	1-9

* Special categories of cited documents: 10

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the International filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

1 August 1991 (01.08.91)

Date of Mailing of this International Search Report

9 September 1991 (09.09.91)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

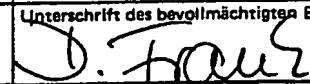
EP 9100566
SA 45863

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 03/09/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A- 0339426	02-11-89	DE-A-	3843713	02-11-89
		AU-A-	3334989	26-10-89
		JP-A-	2071841	12-03-90
DE-A- 3833076	06-04-89	EP-A-	0406415	09-01-91
		WO-A-	9007980	26-07-90
		JP-A-	1164437	28-06-89
		US-A-	5012012	30-04-91
EP-A- 0085167	10-08-83	JP-A-	58150531	07-09-83

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00566

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC C 07 B 41/04, C 07 C 41/03, C 07 C 67/26, C 07 C 43/11, Int.CI 5 C 07 C 43/196, C 07 C 69/22, C 07 C 217/08		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationsymbole	
Int.CI. ⁵	C 07 C 41/00, C 07 C 43/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP, A, 0339426 (HENKEL) 2. November 1989 siehe Seite 3, Zeile 19 - Seite 4, Zeile 45; Beispiele; Ansprüche --	1-9
A	DE, A, 3833076 (LION CORP.) 6. April 1989 siehe Beispiel 11 --	1-9
A	EP, A, 0085167 (CONOCO) 10. August 1989 siehe Beispiele 8,13,21; Ansprüche in der Anmeldung erwähnt -----	1-9
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 1. August 1991	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 09.09.91	
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten  Mme Dagmar FRANK	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9100566
SA 45863

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 03/09/91.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0339426	02-11-89	DE-A-	3843713	02-11-89
		AU-A-	3334989	26-10-89
		JP-A-	2071841	12-03-90
-----	-----	-----	-----	-----
DE-A- 3833076	06-04-89	EP-A-	0406415	09-01-91
		WO-A-	9007980	26-07-90
		JP-A-	1164437	28-06-89
		US-A-	5012012	30-04-91
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A- 0085167	10-08-83	JP-A-	58150531	07-09-83
-----	-----	-----	-----	-----